

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑯ 公開特許公報 (A) 昭63-68625

⑯ Int.Cl.  
 C 08 G 18/83  
 C 09 J 3/16  
 C 09 K 3/10

識別記号 N G V  
 P H V

厅内整理番号 7311-4J  
 6681-4J  
 D-2115-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)3月28日  
 審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 アルコキシシラン基を末端に持つ湿分硬化性ポリウレタン並びにその用途  
 ⑯ 特願 昭62-211519  
 ⑯ 出願 昭62(1987)8月27日  
 優先権主張 ⑯ 1986年8月28日 ⑯ 西ドイツ(D E) ⑯ P3629237.0  

⑯ 発明者 ウィンフリー・エム ドイツ連邦共和国、エルクラート、レルヒエンウエーク、  
 メルリング 6  
 ⑯ 発明者 トーレ・ボドラ ドイツ連邦共和国、モンハイム、ドイツセルストラーセ、  
 31  
 ⑯ 出願人 ヘンケル・コマンディ トゲゼルシャフト・ア ドイツ連邦共和国、デュッセルドルフ・ホルトハウゼン、  
 ウフ・アクティーン  
 ⑯ 代理人 弁理士 江崎 光好 外1名

明細書

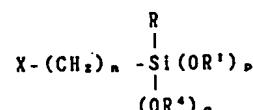
1. 発明の名称 アルコキシシラン基を末端に持つ  
 湿分硬化性ポリウレタン並びにその  
 用途

2. 特許請求の範囲

1) a) OH基を末端に持つ線状のジ- および/または  
 トリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも2の数平均  
 NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数1~18の線状または  
 分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキ  
 ルポリエーテルアルコールと反応させて少な  
 くとも1で2より少ない数平均NCO-官能度の  
 ポリウレタンとするかまたは

a') OH基を末端に持つ線状のジ- および/または  
 トリオールをモノイソシアネートとジイソ  
 シアネートとの混合物と反応させてNCO-基を  
 末端に持つ少なくとも1で2より少ない数平  
 均NCO-官能度のポリウレタンとし  
 そして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



(式中、Xは-SH、-NHR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>CH-CH-CH<sub>2</sub>-O-、

- (NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NHR<sup>2</sup> であり、

n'は1または2であり、

R<sup>1</sup>は-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-OR<sup>1</sup>であり、

R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1~10の場合

によっては置換された脂肪族- および/または

脂環式- または芳香族炭化水素残基であり、

R<sup>3</sup>は炭素原子数1~10の場合によっては置換  
 されたアルキル残基であり、

R<sup>4</sup>は炭素原子数1~4のアルキル残基であり

そして

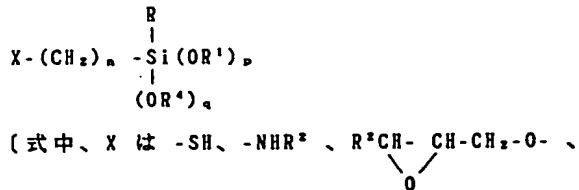
nは1~8で、n'は1~30で、pは1以上で  
 ありそしてq+pは2以下を意味する。)

で表されるアルコキシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタン。

- 2) 線状のジ- および/またはトリオールが 300 ~ 6500 の数平均分子量を持っている特許請求の範囲第 1 項記載のポリウレタン。
- 3) 線状のジ- および/またはトリオールが 500 ~ 3000 の数平均分子量を持っている特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載のポリウレタン。
- 4) 線状のジ- および/またはトリオールが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサンジオール類、オクタンジオール類、ヒドロキシステアリルアルコール、トリメチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンより成る群から選択される二官能性または三官能性アルコールのアルコキシル化生成物、特にエトキシル化生成物またはプロポキシル化生成物である特許請求の範囲第 1 ~ 3 項

末端に持つ少なくとも 1 で 2 より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし  
そして

- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



の何れか一つに記載のポリウレタン。

- 5) NCO-基を末端に持つポリウレタンの数平均NCO-官能度が 1.2 ~ 1.8 である特許請求の範囲第 1 ~ 4 項の何れか一つに記載のポリウレタン。
- 6) モノアルキルポリエーテルアルコールが 100 0 ~ 2000 の数平均分子量を有する特許請求の範囲第 1 ~ 5 項の何れか一つに記載のポリウレタン。
- 7) a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも 2 の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数 1 ~ 18 の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1 で 2 より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは  
a') OH 基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を

そして

$n$  は 1 ~ 8 で、 $p$  は 1 ~ 30 で、 $p$  は 1 以上でありそして  $q+p$  は 2 以下を意味する。)

で表されるアルコキシラン類と反応させることを特徴とする、アルコキシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンの製造方法。

- 8) 300 ~ 6500 の数平均分子量を有する線状のジ- および/またはトリオールを用いる特許請求の範囲第 7 項記載の方法。
- 9) 500 ~ 3000 の数平均分子量を有する線状のジ- および/またはトリオールを用いる特許請求の範囲第 7 項または第 8 項記載の方法。
- 10) 線状のジ- および/またはトリオールとして、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサンジオール類、オクタンジオール類、ヒドロキシステアリルアルコール、トリメチレングリコール、グリセリンおよびトリメチロールプロパンより成る群から選択される二官能

性または三官能性アルコールのアルコキシル化生成物、特にエトキシル化生成物またはプロポキシル化生成物を用いる特許請求の範囲第7~9項の何れか一つに記載の方法。

- 11) NCO-基を末端に持つ1.2~1.8の数平均NCO-官能度のポリウレタンを用いる特許請求の範囲第7~10項の何れか一つに記載の方法。
- 12) 1000~2000の数平均分子量を有するモノアルキルポリエーテルアルコールを用いる特許請求の範囲第7~11項の何れか一つに記載の方法。
- 13) a) OH基を末端に持つ線状のジ-および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとそしてそのNCO-基の一部を炭素原子数1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは  
a') OH基を末端に持つ線状のジ-および/また

されたアルキル残基であり、

R<sup>4</sup>は炭素原子数1~4のアルキル残基でありそして

nは1~8で、n'は1~30で、pは1以上でありそしてq+pは2以下を意味する。)

で表されるアルコキシラン類と反応させることによって得られる、アルコキシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンを、場合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、硬化触媒および硬化促進剤の如き通常の添加物と一緒に

シーリング・コンパウンドおよび/または接着剤として用いる方法。

### 3. 発明の詳細な説明

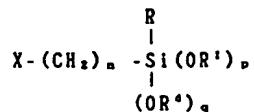
本発明は、アルコキシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタン、その製造方法およびそれを接着剤およびシーリング・コンパウンドに用いることに関する。

遊離NCO-基を持つ湿分硬化性の一成分ポリウレタン系は塗料、接着剤およびシーリング・コ

はトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとし

そして

- b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



(式中、Xは-SH、-NHR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>CH-CH<sub>2</sub>-O-、

-(NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-NHR<sup>2</sup>であり、

n'は1または2であり、

R<sup>1</sup>は-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>、-OR<sup>1</sup>であり、

R<sup>2</sup>は水素原子または炭素原子数1~10の場合

によっては置換された脂肪族-および/または脂環式-または芳香族炭化水素残基であり、R<sup>3</sup>は炭素原子数1~10の場合によっては置換

シバウンドの基礎として公知である。ポリウレタン・プレポリマーのNCO-基の一部を、珪素原子の所のアルキル基がイソシアネートに対して反応性の基(例えばメルカブト基、アミン基)を有しているアルコキシラン類と反応するシステムも公知である(米国特許第3,627,722号明細書参照)。この手段によって種々の無機物表面への接合が改善されたと報告されている。しかしながら硬化(架橋)は必ず未反応の遊離NCO-基の参加下で行われる。

有機官能性アルコキシラン類と反応したポリウレタンは無機材料に対する多くのプライマーの成分でもある。この場合にも、Si(OR)<sub>2</sub>-基が無機物の基体と本來の塗料との間の接着の改善を実現される。又にドイツ特許出願公開第2,551,275号明細書には、専らアルコキシラン末端基を介して硬化する自動車用シーリング・コンパウンドが開示されている。この場合、例えば63のショアA硬度を有する硬化物が得られる。

実質的にイソシアネート末端基を介して硬化する一成分・ポリウレタン系は、架橋の間に一部放出される二酸化炭素によって、硬化した物質中にしばしば小さな気泡を発生させる。これに対して  $\text{Si}(\text{OR})_4$ -基を介しての硬化は原則として気泡を生じない。

従って、 $\text{Si}(\text{OR})_2$ -基を有するポリウレタン系は硬化した状態においてあまり弾性のない硬質で且つ脆弱な物質を形成する。それ故に、この状態ではシーリング・コンバウンドの基礎として適していない。何故ならば、多くの用途分野で高いレジリエンスを持つ軟質の弾性物質が要求されているからである。それ故に、例えば上記のドイツ特許出願公開第2,551,275号明細書に記載された重合体系よりも良好な弾性を持つこの種の系が望ましい。

従って、本発明は、空气中湿分の存在下に気泡を形成することなく硬化しそして気泡を形成しない従来技術で公知の硬化性組成物に比べて良好な弾性を有する、 $Si(OR)_4$ -基を末端に持つ

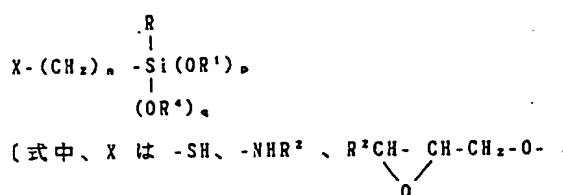
ポリウレタン-プレポリマーを課題としている。

この課題は本発明に従って、

a) OH 基を末端に持つ線状のジ- および／またはトリオールをジイソシアネートと反応させて NCO- 基を末端に持つ少なくとも 2 の数平均 NCO- 官能度のポリウレタンとしそしてその NC-0- 基の一部を炭素原子数 1~18 の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも 1 で 2 より少ない数平均 NCO- 官能度のポリウレタンとするかまたは

a') OH基を末端に持つ線状のジ- および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させて NCO-基を末端に持つ少なくとも 1で 2より少ない数平均 NCO-官能度のポリウレタンとし  
そして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一式



$-\left(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n-\text{NHR}^2$  であり、

$n'$  は 1 または 2 であり、

R は  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OR}'$  であり、

$R^1$  は  $-(CH_2-CH_2-O)_n-R^3$  であり、

R<sup>1</sup>は水素原子または炭素原子数1~10の場合  
によっては置換された脂肪族-および/または  
は脂環式-または芳香族炭化水素残基であり、  
R<sup>2</sup>は炭素原子数1~10の場合によっては置換  
されたアルキル残基であり、

$R^4$  は炭素原子数 1~4 のアルキル残基であり  
そして

n は 1~8 で、n は 1~30 で、p は 1 以上で  
ありそして q+p は 2 以下を意味する。]  
で表されるアルコキシシラン類と反応させる  
ことによって得られる、アルコキシシラン基を

末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンによって解決される。

本発明で用いられる線状のジ- および/またはトリオールは、好ましくは 300~6500、特に 500~3000の数平均分子量を有している。特に有利な代表的な化合物には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール類、ヘキサンジオール類、オクタジオール類、炭素原子数14~22のヒドロキシ脂肪アルコールの工業用混合物、特にヒドエロキシステアリルアルコール、トリメチロールプロパンおよびグリセリンより成る群から選択される二官能性または三官能性アルコールのアルコキシル化生成物、特にエトキシル化生成物またはプロポキシル化生成物がある。この場合、多くの疎水性および親水性が基本分子に与えることもできる。多官能性アルコールにプロピレンオキサイドを専ら付加させることによって専ら疎水性の分子を得ることも可能で

あり、一方、エチレンオキサイドでの付加あるいは独占的なオキシアルキル化で更に親水性の分子を得ることも可能である。このことは最終的架橋反応の後に形成される巨大分子に影響を及ぼす。

更に、ポリヒドロキシル化合物としてはアジピン酸、イソフタル酸、テレフタル酸およびフタル酸の如き低分子量のジカルボン酸と上述のポリオールとより成るポリエステルも用いることができる。

芳香族ジイソシアネートの代表的な化合物としては以下のものが挙げられる：

2,4-および2,6-トルエンジイソシアネート、特に工業用混合物；p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタリンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート。

脂肪族ジイソシアネートの代表例には特に1,

4-テトラメチレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、デカン-1,10-ジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキサメタンジイソシアネートおよびイソホロングイソシアネート並びに、二量体脂肪酸ニトリルを水素化することによって生じるアミン類のホスゲン化によって得られる工業用イソシアネートがある。

モノイソシアネートの代表例としては先ず第一にフェニルイソシアネート、トルイルイソシアネートおよびナフチレンイソシアネートの如き芳香族系がある。

本発明に従って用いることのできる線状または分枝状脂肪族アルコールとしては特にメタノール、エタノール、プロパンノール類、ブタノール類およびヘキサノール類並びに、脂肪酸の還元反応によって得られる炭素原子数8~18の第一アルコール、例えばオクタノール、デカノール、ドデカノール、テトラデカノール、ヘキサデカノールおよびオクタデカノール、特にそれ

らの工業用混合物が挙げられる。炭素原子数4~18のモノアルコールが特に有利である。何故ならばこれらの低級アルコールは水不溶の状態で製造することが困難であるからである。

更に、種々の分子量のモノアルキルポリエーテルアルコールも用いることができる。この場合、それらの数平均分子量は1000~2000であるのが有利である。特に有利な代表的化合物は例えばモノブチルプロビレングリコールである。

NCO-基を末端に持つポリウレタンのNCO-官能度が小さければ小さい程、硬化したシラン化最終生成物を益々品質に調整できる。それ故にNC-O-基を末端に持つポリウレタンの数平均NCO-官能度が1.8~1.2であるのが有利である。

前述の一般式のアルコキシランは市販の化合物である。この種の化合物の説明並びにその仕様は、Plueddemann の "Silan Coupling Agents" という表題の本 (Plenum Press、ニューヨーク (1982)) にある。

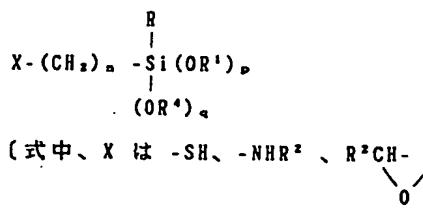
ポリウレタンの遊離NCO-基と前述の一般式の

アルコキシランとの反応は例えば米国特許第3,627,722号明細書か公知の如き触媒の存在下に行うのが有利である。触媒とジブチル錫ジラウレートを用いるのが特に有利である。

本発明は更に、

a) OH基を末端に持つ線状のジ-および/またはトリオールをジイソシアネートと反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも2の数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそしてそのNC-O-基の一部を炭素原子数1~18の線状または分枝状の脂肪族アルコールまたはモノアルキルポリエーテルアルコールと反応させて少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとするかまたは  
a') OH基を末端に持つ線状のジ-および/またはトリオールをモノイソシアネートとジイソシアネートとの混合物と反応させてNCO-基を末端に持つ少なくとも1で2より少ない数平均NCO-官能度のポリウレタンとしそして

b) 得られるポリウレタンの実質的に全部の遊離NCO-基を下記一般式



代表的な硬化触媒は既に記したジブチル錫ジラウレートである。組成物に硬化促進剤として作用する架橋剤、例えばエチルトリアセトキシランも添加するのが有利である。

本発明を以下に有利な実施例および比較例によって更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

加熱できる攪拌式反応器中で窒素ガス雰囲気で800部(0.8当量)のポリプロビレングリコール(分子量:2025)および150部(1.2当量)の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を攪拌しながら80°Cで反応させる。約5時間後に1.77%の理詮NCO-基含有量が達成される。その後に150部(0.2当量)のポリプロビレングリコール・モノブチルエーテル(分子量750)を添加しそして0.76%の理詮NCO-基含有量まで更に反応させる。この値に達した後に39.2部(0.2当量)のメルカブトプロピルトリメトキシシランおよび0.23部のジブチル錫ジラウレートを添加しそして更に2時間攪拌する。全ての反応を

で表されるアルコキシラン類と反応させることを特徴とする、アルコキシラン基を末端にもつ湿分硬化性ポリウレタンの製造方法にも関する。

更に本発明は、上述のアルコキシラン基を末端に持つポリウレタンプレポリマー並びに場合によっては顔料、フィラー、紫外線安定剤、硬化触媒および硬化促進剤の如き通例の添加物を含有する湿分硬化性接着剤およびシーリング・コンパウンドにも関する。フィラーとしてはイソシアネートに対して不活性の無機化合物、例えばチョークまたは石灰粉、沈降珪酸および/または高熱処理珪酸、ゼオライト、ベントナイト、粉碎した鉱物並びに当業者に知られているその他の無機系フィラーが適している。更に有機系フィラー、特に短いステープルファイバーおよびその類似物も用いることができる。幾つかの用途にとっては、組成物に擬似性を与えるフィラー、例えばPVCの如き膨潤性合成樹脂が特に有利である。

80°Cのもとで行う。その後に測定されるNCO-含有量は0.03%より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25°Cで200,000mPa.sである。

#### 比較例 A

実施例1に従う条件のもとで、800部(0.8当量)のポリプロビレングリコール(分子量2025)および150部(1.2当量)のMDIからNCO-末端基を持つプレポリマーを製造する。これを第二番目の反応段階に78.4g(0.4当量)のメルカブトプロピルトリメトキシシランおよび0.21部のジブチル錫ジラウレートと完全に反応させる。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25°Cで240,000mPa.sである。

#### 実施例 2

実施例1に従う条件のもとで、900部(0.9当量)のポリプロビレングリコール(分子量:2025)、4.5部(0.1当量)のトリメチロールプロパンおよび212.5部(1.7当量)MDIを反応させて末端にNCO-基を持つプレポリマーを得る(NCO-

含有量: 2.6%）。これに26.25g(0.35当量)のブタノールを添加しそして1.2%の理論NCO-含有量を達成した後に68.6部(0.35当量)のメルカブトプロピルトリメトキシシランおよび0.2部のジブチル錫ジラウレートを添加する。全ての反応を窒素雰囲気下で80°Cにて行う。その後に測定されるNCO-含有量は0.03%より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25°Cで430,000mPa.sである。

#### 比較例 B

実施例2の末端にNCO-基を持つ中間生成物を、137.2部(0.7当量)のメルカブトプロピルトリメトキシシランおよび0.2部のジブチル錫ジラウレートと反応させる。その後に測定されるNCO-含有量は0.03%より少ない。最終生成物の粘度はブルックフィールド法により25°Cで430,000mPa.sである。

#### 実施例 3

実施例1、2および3からの末端にアルコキシシラン基を持つプレポリマーをそれぞれ7.5

重量%のエチルトリアセトキシシランおよび1.5重量%のジブチル錫ジラウレートと混合しそして空気中湿分にて硬化させる。硬化した生成物の機械的性質をDIN 53504に従って約2mmの厚さのフィルムにて試験する。

表から、

本発明の末端にアルコキシシラン基を持つポリウレタンが空気に接して硬化した後に顕著に大きい破断時伸び率を示すことが判る。

下記実施例の プレポリマー	破断時伸び率 (N/cm <sup>2</sup> )	伸び率 (%)
実施例 1	30	150
比較例 A	50	50
実施例 2	10	150
比較例 B	10	25

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史